

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-201677

(43)Date of publication of application : 04.08.1995

(51)Int.Cl.

H01G 9/058
H01M 4/02

(21)Application number : 05-333994

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 28.12.1993

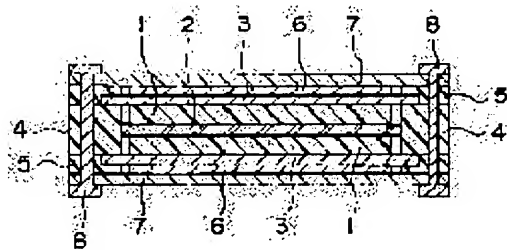
(72)Inventor : KIBI YUKARI
SAITO TAKAYUKI
OCHI ATSUSHI

(54) POLARIZABLE ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To make possible large current discharge of an electric dipole layer capacitor by using active carbon/carbon composite material whose capacity occupied by a fine hole, specific surface area and density are specified as a polarizable electrode.

CONSTITUTION: As an electrode 1 of an electric double layer capacitor, active carbon/carbon composite material whose capacity occupied by a fine hole of 0.1 to 5.0 μ m hole diameter is 0.1 to 1.2cm³/g, specific surface area is 1000cm²/g or more and density is 0.5g/cm² or more is used. Such a material is acquired by forming a mixture of active carbon powder of specific surface area of 1600m²/g or more and heat soluble and hardening phenol resin and by performing thermal treatment in non-oxidizing atmosphere. It can also be acquired by forming a mixture of active carbon powder and heat soluble and hardening phenol resin at 80 to 120°C and by performing thermal treatment in non oxidizing atmosphere. Diffusion of ion can be accelerated by forming a fine hole of micron order inside an electrode in this way.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.03.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2993343

[Date of registration] 22.10.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-201677

(43)公開日 平成7年(1995)8月4日

(5)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/058				
H 0 1 M 4/02	Z	9375-5E	H 0 1 G 9/ 00	3 0 1 A

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-333994

(22)出願日 平成5年(1993)12月28日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 吉備 ゆかり

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 斉藤 貴之

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 越智 篤

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

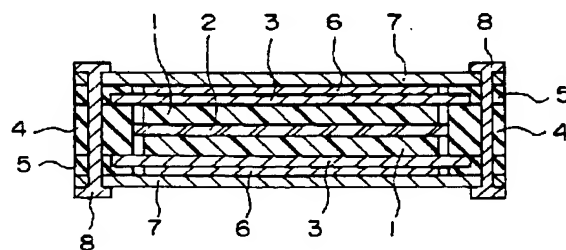
(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54)【発明の名称】 分極性電極およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 電気二重層コンデンサの大電流放電を可能にする。

【構成】 分極性電極1として用いる活性炭/炭素複合体に、ミクロンオーダーの細孔を形成することによって、電解液中のイオンの移動が促進される。こうして得られた活性炭/炭素複合体を分極性電極1に用いた電気二重層コンデンサは大電流供給が可能となる。また、このミクロンオーダーの細孔が形成されたため、電解液の含浸時間も短縮することができる。



1: 分極性電極

2: セパレータ

3: 電解液

4: ガasket

5: 支持体

6: 電極板

7: 固定板

8: ボルト・ナット

【特許請求の範囲】

【請求項1】 孔径0.1~5.0 μ mの細孔の占める容積が0.1~1.2cm³/gであり、かつ比表面積が1000m²/g以上、密度が0.5g/cm³以上である活性炭/炭素複合材料であることを特徴とする分極性電極。

【請求項2】 請求項1記載の分極性電極において、比表面積が1600m²/g以上である活性炭粉末と熱溶融性かつ硬化性フェノール樹脂の混合物を成形し、非酸化性雰囲気中で熱処理を行うことにより得られる活性炭/炭素複合材料であることを特徴とする分極性電極。

【請求項3】 請求項1記載の分極性電極において、活性炭粉末と熱溶融性かつ硬化性フェノール樹脂の混合物を80~120℃で成形し、非酸化性雰囲気中で熱処理を行うことにより得られる活性炭/炭素複合材料であることを特徴とする分極性電極の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載の分極性電極において、活性炭粉末と熱溶融性かつ硬化性フェノール樹脂と熱溶融性かつ硬化性フェノール樹脂に対して15~60重量パーセントの熱不溶融性フェノール樹脂の混合物を成形し、非酸化性雰囲気中で熱処理を行うことにより得られる活性炭/炭素複合材料であることを特徴とする分極性電極の製造方法。

【請求項5】 請求項1記載の分極性電極において、ポリビニルアルコールを結合剤として得られる、平均粒径500 μ m以上の、活性炭粉末と熱溶融性かつ硬化性フェノール樹脂の粒状混合物を成形し、非酸化性雰囲気中で熱処理を行うことにより得られる活性炭/炭素複合材料であることを特徴とする分極性電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電気二重層コンデンサや電池に用いられる分極性電極に関する。

【0002】

【従来の技術】 電気二重層コンデンサはメモリーバックアップ用部品として広く用いられている。電池または商用交流電源を直流に変換した電源と並列に電気二重層コンデンサを接続し、電源の瞬断時に電気二重層コンデンサに蓄積された電荷により種々の部品のバックアップするという形で使用されている。

【0003】 近年、10F以上の大容量をもつ電気二重層コンデンサが開発されるに至った。例えば、プロシーディング オブ ザ フォーティファスト エレクトロニック コンポーネンツ アンド テクノロジー コンファレンス (Proceeding of the 41st Electronic Components and Technology Conference) p531-536 (1991)には2.3V-500Fの電気二重層コンデンサが、エクステンディッド アブストラクト オブ ザ ワンハンドレッドエイ

ティース エレクトロケミカル ソサイアティ ミーティング、 フェニックス エイゼット (Extended Abstract of the 180th Electrochemical Society Meeting, PhoenixAZ) No. 80 (1991) には5.5V-1000Fの電気二重層コンデンサがそれぞれ紹介されている。これらの電気二重層コンデンサは、大容量でかつ等価直列抵抗が低いことを生かして、電気自動車等のパルスパワー用蓄電源としての応用が期待されている。

【0004】 このような大容量電気二重層コンデンサ用分極性電極として、いくつかの固体活性炭が知られている。特公平4-44407号公報には、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール及びでん粉と、ホルマリン及び酸触媒から得られたフェノール樹脂発泡体を炭化賦活する分極性電極が示されている。特開昭63-226019号公報には活性炭繊維あるいは活性炭粉末とレゾール型フェノール樹脂との混合物を熱処理して得られる分極性電極が示されている。特開平4-288361号公報には、活性炭粉末とフェノール樹脂粉末との混合粉末を成型後、熱処理して得られる固体活性炭が示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前記大容量電気二重層コンデンサは、パルスパワー用蓄電源として用いるためには瞬時に大電流を供給しなければならない。しかし、特開平4-288361号公報に示されるような分極性電極の細孔は、活性炭粉末が持つ半径十から数十オングストロームの細孔と、フェノール樹脂の炭化時に形成される半径千数百オングストロームの細孔とから成っており、このような細孔構造の分極性電極は、細孔内でのイオンの移動が抑制される。このため大電流で放電を行うと、見かけ上容量が減少し十分な性能が引き出せないという問題点があった (NEC技報Vol. 46 No. 10 p. 93 図10)。特開昭63-226019号公報に示される分極性電極についても、同様の問題点が考えられる。そこで、イオンの移動がより容易であるような細孔構造を実現しなければならない。また、単位体積当たりの電極に流すことのできる最大電流値はその電極の単位体積当たりの静電容量に比例する。そのため、電極の単位体積当たりの静電容量が大きいほど良い。

【0006】 一方、特公平4-44407号公報にはミクロンオーダーの細孔を有する分極性電極の製造方法が示されている。それは、フェノール樹脂発泡体を作製した後、炭化賦活する方法である。しかしこの方法で得られる多孔性電極は密度が低く、単位体積当たりの静電容量が非常に小さい。また、工程が複雑であるためにコスト高であると考えられる。また、樹脂発泡体を炭化賦活するため、収率が悪い上、均一に処理できないという問

題点が考えられる。さらに、原料にでん粉等の天然物を用いるため、NaやK等の不純物を含み、分極性電極としては適さないという問題点も考えられる。

【0007】また、特開昭63-226019号公報及び特開平4-288361号公報に示されるような粉末あるいは繊維状の原料を成形する方法は、粉末が飛散するという作業上の問題点があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、穴径0.1～5.0 μm の細孔の占める容積が0.1～1.2 cm^3/g であり、かつ比表面積が1000 m^2/g 以上、密度が0.5 g/cm^3 以上である活性炭/炭素複合材料である分極性電極を特徴とする。

【0009】上記分極性電極において、比表面積が1600 m^2/g 以上である活性炭粉末と熱溶融性かつ硬化性フェノール樹脂の混合物を成形し、非酸化性雰囲気中で熱処理を行うことにより得られる活性炭/炭素複合材料である分極性電極を特徴とする。

【0010】また、上記分極性電極の製造方法において、活性炭粉末と熱溶融性かつ硬化性フェノール樹脂の混合物を80～120 $^{\circ}\text{C}$ で成形し、非酸化性雰囲気中で熱処理を行うことを特徴とする。

【0011】また、上記分極性電極の製造方法において、活性炭粉末と熱溶融性かつ硬化性フェノール樹脂と熱溶融性かつ硬化性フェノール樹脂に対して15～60重量パーセントの熱不溶融性フェノール樹脂の混合物を成形し、非酸化性雰囲気中で熱処理を行うことを特徴とする。

【0012】さらに、上記分極性電極の製造方法において、ポリビニルアルコールを結合剤として得られる、平均粒径500 μm 以上の、活性炭粉末と熱溶融性かつ硬化性フェノール樹脂の粒状混合物を成形し、非酸化性雰囲気中で熱処理を行うことを特徴とする。

【0013】

【作用】上記のように、比表面積が1600 m^2/g 以上の活性炭粉末を原料に用いることによって、原料粉末の混合時に活性炭の触媒作用でフェノール樹脂が部分的に硬化し、成形、炭化後の活性炭/炭素複合体に空隙が形成され、この空隙を利用してイオンの移動が容易になる。また、このようにして得られた活性炭/炭素複合体は高比表面積かつ高密度であるため、単位体積当たりの静電容量も大きくなり、より大電流放電が可能になる。

【0014】また、原料に熱不溶融性のフェノール樹脂を加えることによって、成形時に熱不溶融性フェノール樹脂部が粒形状を維持するため成形体には空隙が形成され、この空隙を残したまま炭化される。この空隙を利用してイオンの移動が容易になる。

【0015】また、原料混合粉の成形をフェノール樹脂の硬化温度より低い温度で行うことにより、フェノール樹脂が一部溶融せずに空隙を形成し、この空隙を残した

まま炭化され、この空隙を利用してイオンの移動が容易になる。

【0016】また、原料粉末にポリビニルアルコール(PVA)溶液を混合、乾燥することによって、PVAが結合剤となって原料粉末は500 μm 以上の粒状になり、成形時に粉末が飛散する問題が解決される。また熱処理中にPVAが分解し空隙を形成するため、この空隙を利用してイオンの移動が容易になる。

【0017】また、このようにして形成された空隙のため、活性炭/炭素複合体への電解液の含浸時間も短縮することができる。

【0018】

【実施例】次に本発明の実施例について説明する。

【0019】(実施例1)比表面積が1200、1600、2000、2400 m^2/g であるフェノール系活性炭粉末とフェノール樹脂粉末(ベルパールS-タイプ・カネボウ(株)製)の重量比を7/3とした混合粉末を、ボールミルにて乾式混合を行った。この混合粉末10 g を150 $^{\circ}\text{C}$ 、100 kg/cm^2 の圧力で10分間、金型成型し70 \times 50 mm^2 、厚さ3 mm の活性炭含有フェノール樹脂板を得た。これらを電気炉中、 N_2 雰囲気下で900 $^{\circ}\text{C}$ で2時間熱処理を行った。昇降温速度は10 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ とした。得られた活性炭/炭素複合体の細孔容積を水銀圧入法で測定したところ、全試料の分布ピークは0.1～5.0 μm の間にあった。そこで穴径が0.1～5.0 μm の細孔が占める容積、密度、BET比表面積を表1に示す。

【0020】こうして得られた固体活性炭を用いて作製した電気二重層コンデンサについて、図1を用いて説明する。図1は本実施例の電気二重層コンデンサの断面の構造を示し、上で得られた活性炭/炭素複合体を分極性電極1とする。まず、それぞれの分極性電極1を電解液として用いる30wt%の硫酸水溶液に浸し、真空中で含浸を行った。その後、原料の等しい1対の分極性電極1を水溶液から取り出し、間にポリプロピレン製のセパレータ2を挟んで対向させる。さらに両側からブチルゴム製の導電性シートを圧着し、集電体3とする。この時、両側の集電体3が接触しないように、ポリカーボネイト製ガスケット4を分極性電極1の周囲に配置する。次に、1対のポリカーボネイト製支持体5を集電体3の両側に配置し、この支持体5とガスケット4とで集電体3を挟み込む。さらにガスケット4及び支持体5の周囲にエポキシ樹脂を塗り込むことにより、電解液を封止する。次に、端子取り出しのためのステンレス製の端子板6を両側から集電体3に圧着する。さらに固定のため4隅に穴の開いた1対のポリカーボネイト製の固定板7で挟み、4ヶ所ボルト・ナット8で固定する。このようにして本発明の分極性電極を用いた電気二重層コンデンサを得た。

【0021】本実施例のコンデンサに、それぞれ0.9

Vで1時間定電圧充電後、0.45Vまで0.1と10Aでそれぞれ定電流放電した。放電電流値0.1Aにおける容量 $C_{0.1A}$ から、10Aにおける容量を引いた値を ΔC とする。それぞれのコンデンサの $\Delta C / C_{0.1A}$ (容*

*量変化率)を表1に示す。

【0022】

【表1】

活性炭粉末比表面積 m^2/g	密度 g/cm^3	細孔容積 cm^3/g	BET比表面積 m^2/g	容量変化率 %
1200	1.1022	0.088	451	-100
1600	0.9253	0.120	1263	-48
2000	0.7203	0.570	1502	-11
2400	0.5182	0.981	1764	-6

【0023】表1に示すように、本実施例1の分極性電極は、原料の活性炭粉末の比表面積の増加に伴って、密度は減少するが、細孔容積、比表面積共に増加し、その結果、容量変化率が大きく改善された。原料の活性炭粉末の比表面積が $1200m^2/g$ の分極性電極は非常に密な構造で、容量変化率が大きかった。この結果、大電流放電に適した分極性電極は、穴径0.1~5.0 μm の細孔が占める容積は0.1 cm^3/g 以上、比表面積が $1000m^2/g$ 以上であることがわかった。また、このような大電流放電に適した分極性電極の原料としては、活性炭粉末の比表面積が $1600m^2/g$ 以上、望ましくは $2000m^2/g$ 以上であることがわかった。

【0024】(実施例2)比表面積 $1500m^2/g$ のフェノール系活性炭粉末とフェノール樹脂粉末(ベルパ※

※ールS-タイプ・カネボウ(株)製の重量比を7/3とした混合粉末をボールミルにて乾式混合を行った。この混合粉末10gを60、80、100、120、140℃、100 kg/cm^2 の圧力で10分間、金型成型し $70 \times 50mm^2$ 、厚さ3mmの活性炭含有フェノール樹脂板を得た。実施例1と同様の方法で熱処理を行い活性炭/炭素複合体を作製した。密度、BET比表面積および穴径が0.1~5.0 μm の細孔が占める容積を表2に示す。また実施例1と同様の構造の電気二重層コンデンサを作製した。さらに実施例1と同様の充放電を行った結果の容量変化率を表2に示す。

【0025】

【表2】

成形温度 ℃	密度 g/cm^3	細孔容積 cm^3/g	BET比表面積 m^2/g	容量変化率 %
60	—	—	—	—
80	0.5233	1.227	1289	-9
100	0.7041	0.825	1250	-25
120	0.8579	0.457	1266	-35
140	0.9821	0.098	1240	-63

【0026】表2に示すように、本実施例2の分極性電極は、成形温度が低いほど密度は減少するが、細孔容積は増加し、その結果、容量変化率が大きく改善された。しかし成形温度が60℃では、フェノール樹脂の硬化が進まず、形状を維持できなかった。このため、密度は0.5 g/cm^3 以上である必要がある。また140℃では、フェノール樹脂が完全に硬化し非常に密な分極性電極となり、容量変化率が大きかった。この結果、大電流放電に適した分極性電極の成形温度は、80~120℃であることがわかった。

【0027】(実施例3)比表面積 $1500m^2/g$ のフェノール系活性炭粉末とフェノール樹脂の重量比を7/3とした混合粉末をボールミルにて乾式混合を行った。ここでフェノール樹脂は、熱溶解性かつ硬化性フェ

ノール樹脂粉末(ベルパールS-タイプ・カネボウ(株)製)に熱不溶性フェノール樹脂(ベルパールR-タイプ・カネボウ(株)製)を10、15、30、60、80wt%混合したものである。この混合粉末10gを150℃、100 kg/cm^2 の圧力で10分間、金型成型し $70 \times 50mm^2$ 、厚さ3mmの活性炭含有フェノール樹脂板を得た。実施例1と同様の方法で熱処理を行い活性炭/炭素複合体を作製した。密度、BET比表面積および穴径が0.1~5.0 μm の細孔が占める容積を表3に示す。また実施例1と同様の構造の電気二重層コンデンサを作製した。さらに実施例1と同様の充放電を行った結果の容量変化率を表3に示す。

【0028】

【表3】

熱不溶性樹脂混合量 wt%	密度 g/cm ³	細孔容積 cm ³ /g	BET比表面積 m ² /g	容量変化率 %
10	0.9700	0.097	1220	-61
15	0.8827	0.399	1255	-43
30	0.7211	0.505	1264	-27
60	0.6325	0.823	1283	-11
80	—	—	—	—

【0029】表3に示すように、本実施例3の分極性電極は、熱不溶性フェノール樹脂の割合が増加するに伴って、密度は減少するが、細孔容積は増加し、その結果、容量変化率が大きく改善された。しかし熱不溶性フェノール樹脂の割合が10%では、不溶性樹脂の効果は現れなかった、また80%では、熱溶性フェノール樹脂が少ないため形状を維持できなかった。この結果、大電流放電に適した分極性電極は、原料のフェノール樹脂のうち15～60%が熱不溶性とすることが良いことがわかった。

【0030】（実施例4）比表面積1500m²/gのフェノール系活性炭粉末と熱溶性かつ硬化性フェノール樹脂粉末（ペルパールS-タイプ・カネボウ（株）製の混合粉末（重量比70/30）と10%のPVA*

*水溶液を混合し、120℃のオープンで乾燥した。この混合物を開口部500μm程度のメッシュを通して粒径を揃えた。この混合粒子10gを150℃、100kg/cm²の圧力で10分間、金型成型し70×50mm²、厚さ3mmの活性炭含有フェノール樹脂板を得た。実施例1と同様の方法で熱処理を行い活性炭/炭素複合体を作製した。密度、BET比表面積および孔径が0.1～5.0μmの細孔が占める容積を表4に示す。また実施例1と同様の構造の電気二重層コンデンサを作製した。さらに実施例1と同様の充放電を行った結果の容量変化率を表4に示す。

【0031】

【表4】

活性炭/フェノール樹脂/PVA	密度 g/cm ³	細孔容積 cm ³ /g	BET比表面積 m ² /g	容量変化率 %
70/30/10	0.6537	0.875	1271	-13

【0032】表4に示すように、本実施例4の分極性電極は、PVAが熱分解した際に形成される空隙のため、大電流放電に適した電極であることがわかった。また、PVAを用いて造粒を行った結果、成形工程における粉末の飛散が抑えられた。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、電極内部にミクロンオーダーの細孔を形成してイオンの拡散を促進することにより、大電流供給に適した固体活性炭電極を実現した。

【0034】また、電解液の含浸過程においても、本発明によって形成された細孔を利用して、従来より短時間で含浸が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の固体活性炭を分極性電極に用いた電気二重層コンデンサの説明図である。

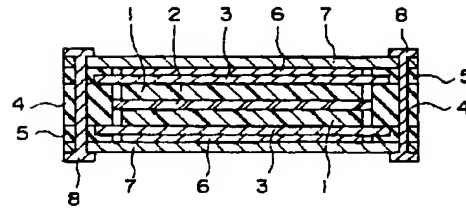
【符号の説明】

- 1 分極性電極
- 2 セパレータ
- 3 集電体
- 4 ガスケット
- 5 支持体
- 6 端子板
- 7 固定板
- 8 ボルト・ナット

(6)

特開平7-201677

【図1】



- | | |
|-----------|------------|
| 1: 分極性素子 | 5: 支持体 |
| 2: セパレータ | 6: 絶縁板 |
| 3: 集電体 | 7: 固定板 |
| 4: ガasket | 8: ボルト・ナット |